DIE

Einwirkung von Anilin

AUF

β Chlor- α hydroxypropionsäureäthylester.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KÖNIGLICHEN JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

BEHUFS

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD MÖCKEL

AUS ZWICKAU (SACHSEN).

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI.

1883.

SEINEN THEUEREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549819_0288

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Für die bei derselben von Herrn Professor Dr. *Wislicenus* durch Rath und That gewährte Hülfe gestatte ich mir, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.

Zugleich gedenke ich mit aufrichtigstem Danke der mir stets zu Theil gewordenen freundlichen Unterstützung des Herrn Privatdocenten Dr. *Bischoff*.

Die Einwirkung von Anilin sowohl auf organische Säuren als auch auf deren Ester und das Verhalten der durch diese Reactionen entstehenden Körper bei höherer Temperatur ist Gegenstand schon vielfacher Untersuchungen gewesen.

In neuerer Zeit sind dieselben von *Bischoff* wieder aufgenommen worden, uud zwar prüfte der Genannte specieller das Verhalten des Monochloressigsäureäthylesters gegen Anilin. *Bischoff* gelangt dabei zu anderen Resultaten, als solche bisher bekannt gewesen.

Auf seine Veranlassung hin habe ich β Chlor- α hydroxypropionsäureäthylester auf Anilin einwirken lassen, um zu untersuchen, ob sich derselbe ähnlich dem erwähnten Chloressigester verhält.

Es sei mir gestattet, das in Kürze zu recapituliren, was über das allgemeine Verhalten von Anilin gegen die in Rede stehenden Körper bekannt ist und eventuell mit der Reaction, deren Studium mich beschäftigt, Analogie haben könnte. Hauptsächlich wäre die Einwirkung des Anilins auf Essigsäure, Chloressigsäure und deren Ester in's Auge zu fassen; über eine solche auf Glycolsäure und Glycolsäureester liegen Mittheilungen nicht vor; nur das Verhalten des Glycolids gegen Anilin ist einer Untersuchung unterworfen worden.

Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich Anilin mit Eisessig zu Anilinacetat; bei anhaltendem Kochen der Mischung von beiden erwähnten Körpern wird Wasser abgespalten und Acetanilid gebildet:

$$CH_3\,COOH + C_6\,H_5.NH_2 = H_2O + CH_3\,CO.\,NH.C_6\,H_5.$$

Essigester giebt mit Anilin ebenfalls in der Wärme Acetanilid, und zwar unter Freiwerden von Alkohol:

$$CH_3\,COOC_2\,H_5 + C_6\,H_5.\,NH_2 = C_2\,H_5\,OH + CH_3\,CO.\,NH.C_6\,H_5.$$

Beim Durchleiten durch eine glühende Röhre zersetzt sich das Acetanilid; unter den Zersetzungsproducten findet man Diphenylharnstoff, Anilin, Benzol etc.

Complicirter gestaltet sich der Process, wenn Anilin auf Monochloressigsäure und deren Ester einwirkt. Setzt man Anilin zu einer kalten Lösung der genannten Säure in Wasser, so scheidet sich das Salz aus; jedoch schon bei Siedehitze des Wassers findet Zersetzung statt, wobei Salzsäure abgespalten uud Phenylglycocoll gebildet wird[1]:

$$CH_2\,Cl.\,COOH.\,H_2\,N.C_6\,H_5 = HCl + CH_2\,(NH.C_6\,H_5)\,COOH.$$

Phenylglycocoll mit Anilin erhitzt geht über in das Phenylglycocollanilid[2]:

$$CH_2\,(NH.C_6\,H_5)\,CO.\,NH.C_6\,H_5.$$

Erhitzt man 1 Mol. Monochloressigester mit 2 Mol. Anilin über freiem Feuer bis zum Eintritt einer Reaction und lässt man dieselbe dann ohne weitere Wärmezufuhr zu Ende gehen, so erstarrt die ganze Masse krystallinisch und enthält dann ausser salzsaurem Anilin Phenylglycocolläthyläther[2].

In erster Linie wird bei der Einwirkung das Cloratom durch den Rest — $NH.\,C_6\,H_5$ ersetzt; dasselbe reagirt also in diesem Falle leichter gegen Anilin als die Gruppe — $OC_2\,H_5$. Diese wird erst durch weiteres Erhitzen des Phenylglycocolläthyläthers mit Anilin abgespalten, und es resultirt Phenylglycocollanilid[2]:

$$CH_2\,Cl.\,COOC_2\,H_5 + 2\,C_6\,H_5.\,NH_2 = C_6\,H_5.\,NH_2.\,HCl + CH_2\,(NH.\,C_6\,H_5)\,COOC_2\,H_5.$$

$$CH_2\,(NH.\,C_6\,H_5)\,COOC_2\,H_5 + C_6\,H_5.\,NH_2 = C_2\,H_5.\,OH + CH_2\,(NH.\,C_6\,H_5)\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5.$$

Das letztere Product erhält man auch aus Monochloracetanilid und Anilin:

$$CH_2\,Cl.\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5 + C_6\,H_5.\,NH_2 = HCl + CH_2\,(NH.\,C_6\,H_5)\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5.$$

---

[1]) Ber. 10. 2046. *P. Schwebel.*

[2]) Ber. 8. 1156. *P. J. Meyer.*

Monochloracetanilid entsteht aus monochloressigsaurem Anilin beim Behandeln desselben mit Phosphorsäureanhydrid in der Wärme[1]):

$$CH_2\,Cl.\,COOH.\,H_2N.\,C_6\,H_5 = CH_2\,Cl.\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5 + H_2O$$

und ferner aus Monochloracetylchlorid und Anilin:

$$CH_2\,Cl.\,CO.\,Cl + C_6\,H_5.\,NH_2 = CH_2\,Cl.\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5 + HCl.$$

Ein anderes Endproduct der Einwirkung von Anilin auf Chloressigsäureester beschreibt *Bischoff*[2]). Er erhitzte ein Gemisch molecularer Mengen von Anilin und Chloressigester langsam am Rückflusskühler bis über den Siedepunkt des salzsauren Anilins. Nach einiger Zeit destillirte er ab. Es gingen dabei ausser unveränderten Ingredientien Wasser, Salzsäure und salzsaures Anilin über. Zurück blieb ein röthlich gefärbtes Oel, das beim Erkalten zu einem spröden Glase erstarrte. *Bischoff* fand bei der Analyse dieses Condensationsproductes Zahlen, welche auf die Zusammensetzung $C_8\,H_9\,NO$ schliessen liessen. Später[3]) jedoch glaubte er auf Grund der Analysen einfacher Zersetzungsproducte sowie der Darstellung desselben Körpers aus Monochloracetanilid $CH_2\,Cl.\,CO.\,NH.\,C_6\,H_5$ durch einfache Salzsäureabspaltung dem Condensationsproducte die Formel $C_8\,H_7\,NO$ zuerkennen zu müssen.

Eine Reaction, die ebenfalls für uns von Interesse ist, das Verhalten des Carbanilidsäureesters beim Erhitzen, wurde früher von *Schiff* mitgetheilt[4]). Aus 1 Mol. Chlorkohlensäureester und 2 Mol. Anilin entsteht sofort in der Kälte Carbanilidsäureester:

$$C_6\,H_5.\,NH.\,COOC_2\,H_5.$$

Dieser zersetzt sich bei 230—235° und als Zersetzungsproducte findet man:

Triphenylcyanurat:

$$C_3\,N_3\,(OC_6\,H_5)_3,$$

ferner Diphenylcarbamid:

$$CO\,(NH.C_6\,H_5)_2,$$

und Triphenylbiuret:

$$\begin{array}{l} CO.\,NH.\,C_6\,H_5 \\ \diagdown \\ \quad N.\,C_6\,H_5 \\ \diagup \\ CO.\,NH.\,C_6\,H_5. \end{array}$$

[1]) Ber. 10. 1377. *C. O. Cech.*
[2]) Ber. 16. 1041. *C A. Bischoff.*
[3]) Berichte der Würzburger chemischen Gesellschaft S.S. 83.
[4]) Ber. 3. 649. *Schiff.*

Ausserdem erhält man noch eine ziemliche Menge nicht krystallisirbarer Substanz, deren weitere Bearbeitung, wie *Schiff* vermuthet, nicht lohnend ist.

Das Anilid der Glycolsäure ist von *Norton* und *Tscherniak*[1]) aus Glycolid und Anilin bei 130° dargestellt worden. Ob sich dasselbe in das isomere Phenylglycin überführen lässt, ist nicht bekannt. Auch ist nicht constatirt, ob bei der Einwirkung molecularer Mengen von Anilin auf Glycolsäureester Phenylglycocolläthyläther, derselbe der in erster Linie aus dem Chloressigäther entsteht, oder Glycolsäureanilid gebildet wird.

Alle bisher besprochenen Processe vollziehen sich durch Substitution von Wasserstoffatomen, die an Stickstoff gebunden sind. Man gelangt jedoch zu ganz anderen Körperklassen, wenn Benzolwasserstoffatome in Reaction treten. In neuerer Zeit hat die Literatur vielfach über derartige Vorgänge berichtet. Wir können sie in vier Gruppen eintheilen:

I. Pyrocondensationen unter Wasserstoffaustritt.

Hierzu gehört beispielsweise die Umlagerung des Benzyltoluols bei hoher Temperatur zu Anthracen[2]):

$$C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3 = C_{14}H_{10} + 2H_2.$$

II. Moleculare Umlagerung substituirter Aniline bei höherer Temperatur.

Dimethylanilin geht beim Erhitzen unter Druck in Xylidin über:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_3(CH_3)_2.NH_2.$$

Ferner erhielt *Hofmann*[3]) aus dem Jodid des Trimethylphenylammoniums bei hoher Temperatur (dem Schmelzpunkte des Bleis) im geschlossenen Rohr das Jodhydrad des Trimethylphenylamins oder Mesidins:

$$C_6H_5.N(CH_3)_3J = C_6H_2(CH_3)_3.NH_2.HJ.$$

III. Synthesen mittelst Aluminiumchlorid unter Salzsäureaustritt.

Methylchlorid und Benzol liefert z. B. bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Toluol:

$$CH_3Cl + C_6H_6 = C_6H_5CH_3 + HCl.$$

---

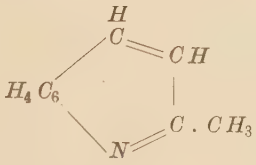
[1]) Bulletin 30. 104. *Norton* u. *Tscherniak*.

[2]) Beilstein 1246.

[3]) Ber. 5. 704. *Hofmann*.

IV. Condensationen zwischen Aldehyden und Anilin unter Wasserbildung.

Döbner und *v. Miller*[1]) stellten durch Erhitzen eines Gemisches von Paraldehyd, Anilin, Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure eine Basis dar, die sie Chinaldin bezeichnen. Dieselbe erwies sich als ein Methylchinolin der folgenden Formel:



Die Bildung dieser Basis veranschaulichen sie durch die Gleichung:

$$2\,C_2H_4O + C_6H_7N + O = C_{10}H_9N + 3\,H_2O,$$

und glauben, „dass es sehr wahrscheinlich ist, dass das Chinaldin dem zunächst gebildeten Crotonaldehyd (Methylacroleïn $CH_3\,CH = CH\,CHO$) seine Entstehung verdankt, ebenso wie die Annahme Berechtigung hat, dass die Entstehung des Chinolins aus Glycerin auf der intermediären Bildung von Acroleïn beruht.“

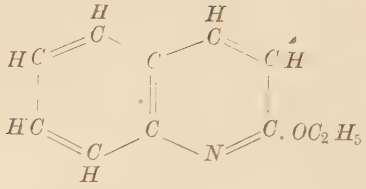
Aus den Synthesen von *Skraup*, *Döbner* und *v. Miller* geht hervor: Wenn immer eine Kette von drei Kohlenstoffatomen sich mit Anilin condensirt, so ist Neigung vorhanden, pyridinartige Körper zu bilden, indem stets ein Kohlenstoffatom, welches in Orthostellung zu demjenigen steht, an das der Stickstoff gebunden ist, seines Wasserstoffes beraubt wird. An dieser Stelle tritt alsdann Kohlenstoffsynthese ein, so dass ein Ring von fünf Kohlenstoffatomen und nur einem Stickstoffatom entsteht.

Es war nach dem Gesagten zu erwarten, dass β Chlormilchsäureester, ein Körper, der sein Chloratom so leicht abgiebt, bei einer Temperatur, wo Kohlenstoffsynthesen eintreten, mit Anilin sich zusammenlagern würde und entweder

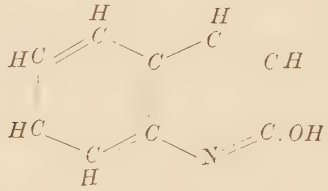
---

[1]) Ber. 14. 2816. *Döbner* u. *v. Miller.*

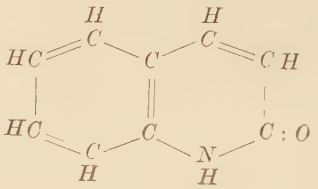
Aethylcarbostyril:



Carbostyril selbst:



oder ein Isomeres desselben von der Formel:



entstände.

In der That findet bei der Condensation gleicher Molecule Anilin und des in Rede stehenden Esters ein Austritt von Wasser, Salzsäure und Alkohol statt, und ein Körper der Formel $C_9 H_7 NO$ wird gebildet. Welche rationelle Formel dieser Substanz zukommt, lässt sich aus den im Folgenden beschriebenen Versuchen noch nicht entscheiden.

Lässt man Anilin und β Chlormilchsäureester auf einander einwirken, so condensiren sie sich. Die Producte, welche dabei auftreten, sind abhängig einestheils von den relativen Mengenverhältnissen, anderntheils von der Temperatur, bei welcher man die Reaction vor sich gehen lässt.

Wirken 3 Mol. Anilin auf 1 Mol. des Esters ein, so condensiren sich bei Siedehitze des Anilins 2 Mol. des letzteren mit 1 Mol. des Esters, das 3. Mol. Anilin bindet die entstandene Salzsäure.

Erhitzt man jedoch nur 1 Mol. Anilin mit 1 Mol. Ester, so treten stets gleichviele Molecule der Ingredientien in Wechselwirkung.

Die unter diesen zwei verschiedenen Verhältnissen auftretenden Producte habe ich näher zu bestimmen gesucht.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Die β Chlormilchsäure, die ich zur Veresterung verwendete, wurde von mir mit nur geringen Abweichungen nach der von *Frank* angegebenen Methode[1]) dargestelt. Nach ihm wird Dichloräther in Monochloracetal übergeführt. Jedoch habe ich statt des von *Frank* dazu benutzten Natriumalkoholates, die Anwendung des von *Paternò* und *Mazzarra*[2]) vorgeschlagenen absoluten Alkoholes für zweckmässiger gefunden. Man erhitzt 1 Vol. Dichloräther mit dem doppelten Vol. absoluten Alkoholes 7—8 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade. Die erkaltete Flüssigkeit habe ich mit dem gleichen Volumen destillirten Wassers versetzt. Nach dem Umschütteln scheidet sich das specifisch schwerere Monochloracetal als farblose Flüssigkeit auf dem Boden des Gefässes ab. Die leichtere Schicht, der wässrige Alkohol, enthält so wenig Chloracetal, dass eine Verarbeitung nicht lohnt. Um das rohe Product möglichst von Alkohol und Wasser zu befreien, lässt man es eine Nacht über Chlorcalcium stehen; dann fractionirt man. Fast die ganze Menge geht beim Siedepunkte des Monochloracetales (157°) über. Dasselbe wird nun durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Monochloraldehyd übergeführt. An dieses wird in wässriger Lösung Blausäure angelagert. Nach eintägigem Stehen wird eingedampft bis der Geruch nach Blausäure verschwunden ist. Das entstandene Nitril wird durch Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Sättigung verseift und hierauf die ganze Masse auf dem Wasserbade erwärmt, bis fast alles Wasser und die Salzsäure möglichst entfernt ist. Aus der zurückbleibenden dicklichen Flüssigkeit, in welcher reich-

1) Ann. 206. 338. *Frank.*

2) Ber. 6. 1202.

liche Mengen von Salmiak auskrystallisiren, wird die entstandene βChlormilchsäure mit Aether ausgeschüttelt, der letztere abdestillirt und die Chlormilchsäurelösung einige Stunden auf dem Wasserbade in einer flachen Schale erhitzt. Auf diese Weise erhält man die Säure als einen dicken Syrup, und diesen verwendete ich sofort zur Darstellung des Esters. Ich löste ihn in der dreifachen Gewichtsmenge absoluten Alkoholes und leitete unter Abkühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Dann goss ich Alles in eine Schale und verjagte auf dem Wasserbade die Hauptmenge des Alkoholes, des Wassers und der Salzsäure. Den zurückbleibenden unreinen Ester unterwarf ich der fractionirten Destillation im Vacuum. Zwischen 150—160°, bei einem Barometerstand von 150—250 mm, ging die reine Verbindung über, die bald zu einer weissen, schön krystallisirten Masse erstarrte.

Einwirkung von 3 Mol. Anilin auf 1 Mol. β Chlormilchsäureester.

50 gr Ester wurden mit 91 gr Anilin (Verhältniss 1 : 3 Mol.) in einem Rundkolben von ca. 1 Liter Inhalt im Oelbade $^1/_2$ Stunde lang auf ca. 170° erhitzt, dann wurde die Temperatur auf 200° gesteigert und $^1/_4$ Stunde lang erhalten. Hierauf fügte ich 30 gr Natronhydrat, gelöst in 500 ccm Wasser, hinzu und destillirte das aus der salzsauren Verbindung durch die Natronlauge frei gemachte Anilin im Dampfstrome ab. Ca. 30 gr, also ungefähr der dritte Theil des angewendeten Anilins, wurden regenerirt. In der heissen Flüssigkeit bleibt das Hauptproduct ungelöst, ist jedoch vollkommen geschmolzen. Die Natronlauge, welche sich gelb färbt, lässt nach dem Erkalten beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine geringe Menge eines dunkelgelb gefärbten Körpers ausfallen, der bei ca. 60° schmilzt. Jedoch war der Niederschlag zu gering, um mit Erfolg analysirt werden zu können.

Das Hauptproduct kochte ich mit erneuten Wassermengen so lange aus, bis das Wasser alkalische Reaction nicht mehr annahm.

Erkaltet stellt es nun ein äusserst sprödes, seidenglänzendes, rothbraunes Glas dar, welches beim Erwärmen erweicht, so dass es sich zu Faden ziehen lässt. Bei 100° ist es vollkommen geschmolzen; es löst sich leicht in heissem Eisessig, in kalter concentrirter Salpetersäure und in concentrirter Schwefelsäure. Aus

diesen Lösungen werden durch Wasser vollkommen amorphe Niederschläge abgeschieden.

Ebenso bleibt es beim Verdunsten seiner Lösung in Aceton amorph zurück.

Zwei Analysen wurden von der vacuumtrockenen Substanz gemacht:

I. 0,2234 gr Sbst. gaben 0,1344 H_2O, 0,5953 CO_2.
II. 0,2040 „ „ „ 0,1223 „ 0,5436 „
III. 0,2074 „ „ „ 20,8 ccm N bei 20° u. 746 mm Druck.
IV. 0,2082 „ „ „ 20,8 „ N „ 20,5° „ 746 „ „

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.
C	72,68	72,67
H	6,69	6,66
N	11,26	11,19

Eine Formel lassen die gefundenen Zahlen nicht aufstellen. Da wahrscheinlich noch Anilin in der analysirten Substanz enthalten war, so wurde ein Theil in Eisessig gelöst. Die dunkelbraune Lösung färbte sich auf Zusatz einer ganz geringen Menge Zinkstaub hellgelb. Als dann in Wasser filtrirt wurde, fiel ein blassgelber Niederschlag aus, der beim Erwärmen der Flüssigkeit zusammenschmolz. Im Filtrate erhielt ich auf Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction eine zweite Fällung, die aus Zinkhydroxyd und nur einer geringen Menge organischer Substanz bestand.

Der Hauptniederschlag wurde in geschmolzenem Zustande mehrmals mit erneuten Mengen heissen Wassers gewaschen und nach dem Erkalten gepulvert. Vacuumtrocken wurde er analysirt:

I. 0,2224 Sbst. gaben 0,1345 H_2O, 0,5887 CO_2.
II. 0,2525 „ „ 0,1550 „ 0,6662 „
III. 0,2380 „ „ 21,2 ccm N bei 21° u. 751 mm Druck.
IV. 0,2648 „ „ 23,9 „ N „ 23° „ 746 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:	
	I.	II.	$C_{17}H_{19}N_2O_2$	$C_{17}H_{20}N_2O_2$
C	72,19	71,96	72,08	71,83
H	6,72	6,82	6,71	7,04
N	10,02	9,98	9,89	9,86

Obgleich nun die gefundenen Zahlen mehr auf die Zusammensetzung $C_{17}H_{19}N_2O_2$ hinweisen, so unterliegt es doch wohl kaum einem Zweifel, dass unserer Verbindung die Formel $C_{17}H_{20}N_2O_2$ zukommt. Diese lässt sich, wie folgt, ableiten:

$$3\,C_6H_7N + C_5H_9ClO_3 = C_6H_8NCl + H_2O + C_{17}H_{20}N_2O_2.$$

Der höher gefundene Kohlenstoffgehalt, der auch bei einem zweiten Condensationsproducte, welches ich später beschreiben werde, erhalten wurde, rührt wahrscheinlich von einem Toluidingehalt des angewendeten Anilins her.

Oxydation des Körpers $C_{17}H_{20}N_2O_2$.

Der in Eisessig gelösten Substanz wurde eine Solution von Chromsäure in Eisessig zugesetzt Die Flüssigkeit färbte sich ganz dunkel. Als ich in Wasser filtrirte, schieden sich braunviolette Flocken aus, die beim Kochen körnig wurden. Da sie jedoch nach dem Auswaschen noch sehr chromhaltig waren, mussten sie zur Analyse noch gereinigt werden. Den getrockneten Niederschlag löste ich zu diesem Zwecke in kalter conc. Schwefelsäure und filtrirte ihn dann durch Glaswolle in Wasser. Die braunvioletten Flocken schieden sich abermals aus. Bei 100° getrocknet, wurden sie analysirt:

I. 0,2467 Sbst. gaben 0,1233 H_2O, 0,6115 CO_2.
II. 0,2258 „ „ 0,1132 „ 0,5612 „
III. 0,2443 „ „ 0,1262 „ 0,6073 „
IV. 0,2084 „ „ 14,5 ccm N bei 21° u. 744 mm Druck.
V. 0,2173 „ „ 15,2 „ N „ 21° „ 744 „ „

	Gefunden:			Berechnet für:
	I.	II.	III.	$C_{10}H_{10}NO_2$
C	67,60	67,78	67,80	68,18
H	5,55	5,57	5,74	5,68
N	7,75	7,79		7,96

Dieses Oxydationsproduct unterscheidet sich vom Ausgangsmaterial durch den Mindergehalt der Gruppen $C_6H_5.NH—$, $—CH_2—$ und zweier Wasserstoffatome.

Behandlung von $C_{17}H_{20}N_2O_2$ mit H_2SO_4 conc.

Das Rohproduct wurde in feingepulvertem Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben. Es klebte zu einem dicken Brei zusammen, der sich langsam nach und nach löste. Am nächsten Tage war die Lösung eine beinahe vollständige. Beim Filtriren in Wasser fiel ein gelber Niederschlag aus. Seine Analyse ergab einen bedeutend tieferen Kohlenstoffgehalt, als die des Ausgangsmaterials, doch stand mir leider nicht mehr genügend Substanz zur Verfügung, um die Formel der entstandenen Verbindung mit Sicherheit feststellen zu können.

Einwirkung von 1 Mol. Anilin auf 1 Mol. β Chlormilchsäureester.

Um dasjenige Condensationsproduct zu erhalten, welches bei Einwirkung molecularer Mengen von Anilin auf β Chlormilchsäureester entsteht, erhitzte ich daz Gemisch $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler im Oelbade auf 180—190°; hierauf wurden die leichtflüchtigen Nebenproducte (Wasser, Alkohol, Chloräthyl, Salzsäure) abdestillirt. Die im Kölbchen zurückgebliebene Masse wurde weiter erhitzt, nach und nach bis 240°, und zwar so lange, bis sich fast keine Gasblasen mehr entwickelten. Nach dem Erkalten stellte das Reactionsproduct ein sprödes, blasiges Glas von dunkelrothbrauner Farbe und höchst unangenehmen fäcalartigem Geruche dar, weder löslich in Natronlauge noch verdünnten Mineralsäuren. In Eisessig war es leicht löslich und durch Wasser wurde es wieder ausgefällt. Einen Theil des Rohmaterials löste ich in Eisessig und filtrirte dann die Lösung in Wasser.

Die grösste Quantität fiel sofort aus: Das Filtrat liess auf Zusatz von Natronlauge einen geringen Niederschlag fallen, der bei 100° zusammengeschmolzen war. Seine Menge war jedoch zu unbedeutend zu weiteren Versuchen.

Der Hauptniederschlag wurde nochmals (nachdem er bei 100° getrocknet) in Eisessig gelöst und in verdünnte Natronlauge filtrirt, dann wieder bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,2277 Sbst. gaben 0,1241 H_2O, 0,6230 CO_2.
II. 0,2142 „ „ 0,1221 „ 0,5837 „
III. 0,2054 „ „ 16,8 ccm N bei 20° u. 750 mm Druck.
IV. 0,2056 „ „ 17,4 „ N „ 20° „ 750 „ „

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	C_9H_7NO
C	74,62	74,32	74,48
H	6,06	6,33	4,83
N	9,23	9,55	9,66

Obgleich die gefundenen Zahlen nicht sehr gut mit den theoretischen übereinstimmen, so geht doch aus analysirten Derivaten unzweifelhaft hervor, dass in der That hier der Körper C_9H_7NO vorliegt. Auffällig ist der bei weitem als zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt, ein Ergebniss, dessen Ungenauigkeit wahrscheinlich in dem Verlaufe der Verbrennung zu suchen ist.

Die Substanz scheidet nämlich bei der Verbrennung grosse Mengen äusserst schwierig verbrennbarer, stickstoffhaltiger Kohle ab. Verbrennt man diese unter Zuhülfenahme von Sauerstoff, so bilden sich neben Kohlensäure auch Oxydationsprocesse des Stickstoffs, die, durch die vorgelegten Kupferspiralen nicht genügend reducirt, im Chlorcalciumrohr zurückgehalten und dann als Wasser mit in Rechnung gezogen werden.

Das obige Resultat ist ganz analog dem von *Bischoff* gefundenen. Der Genannte erhielt, wie schon erwähnt, aus $CH_2Cl.COOC_2H_5 + C_6H_7N$ den Körper C_8H_7NO. Da sich der Monochlormilchsäureester vom Chloressigester durch einen Mehrgehalt von CH_2O im Molecul unterscheidet, hätte ich $C_9H_9NO_2$ erhalten müssen. Spalten sich hiervon die Elemente des Wassers ab, so ergiebt sich C_9H_7NO, die Verbindung, die ich analysirte. Ihre Entstehungsweise wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_5H_9ClO_3 + C_6H_7N = C_9H_7NO + HCl + C_2H_6O + H_2O.$$

Behandlung von C_9H_7NO mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Den Rest des Rohmaterials erhitzte ich mit rauchender Jodwasserstoffsäure 36 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 140°. Beim Oeffnen der Röhre war Druck nicht vorhanden. Unter der Jodwasserstoffsäure befand sich eine schwarzbraune dickflüssige Substanz, welche, um sie von Jod und Jodwasserstoff zu befreien, mit verdünnter Natronlauge ausgekocht wurde. Ein brauner, pulvriger Körper blieb ungelöst, derselbe war schwer löslich in Alkohol und Eisessig und erwies sich als stark jodhaltig. Er wurde bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,2335 Sbst. gaben 0,1078 H_2O, 0,4287 CO_2.
II. 0,2558 „ „ 0,1105 „ 0,4709 „
III. 0,2401 „ „ 0,1534 Ag J.
IV. 0,2076 „ „ 0,1313 „
V. 0,3009 „ „ 16,9 ccm N bei 24,4° u. 748 mm Druck.
VI. 0,3025 „ „ 17,35 ccm N „ 24,4° „ 747 mm „

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_{18}H_{21}JN_2O_2$
C	50,07	50,21	50,94
H	5,13	4,80	4,95
J	34,53	34,18	29,95
N	6,19	6,31	6,60

Wir haben hier trotz des zu hohen Jodgehaltes unzweifelhaft die Verbindung $C_{18}H_{21}JN_2O_2$ vor uns, denn $C_{18}H_{20}J_2N_2O_2$ würde erfordern C 39,27
H 3,64
J 46,18
N 5,09.

$C_{18}H_{21}JN_2O_2$ ist aus $2\,C_9H_7NO$ durch Anlagerung von 8 Atomen Wasserstoff und Substitution eines Wasserstoffatomes durch Jod hervorgegangen.

Da bei der versuchten Spaltung mit Jodwasserstoff doch wieder ein Product erhalten wurde, das auf je 9 Kohlenstoffatome 1 Stickstoffatom enthält, so scheint es gerechtfertigt, im Ausgangsmaterial einen oder mehrere Chinolinringe anzunehmen. Aus der Bildung des Jodsubstitutionsproductes, welches auf C_{18} ein Jodatom enthält, zu folgern, dass auch das Ausgangsmaterial mindestens $C_{18}H_{14}N_2O_2$ wäre, ist unstatthaft. Es wurde nämlich nach neueren Versuchen von *Hoffmann* und *Königs*[1]) bei der Reduction des Chinolins neben Tetrahydrochinolin ein Dihydrodichinolin, eine amorphe, schwache Basis erhalten: eine Aneinanderlagerung zweier Molecule unter dem Einfluss eines Reductionsmittels fand also statt, ein Vorgang, der auch hier bei der Behandlung mit Jodwasserstoff eingetreten sein könnte.

---

[1]) Ber. 16. 728. *Hoffmann* und *Königs*.

Bei einer Neudarstellung des Rohmaterials von $C_9 H_7 NO$ wurde auf folgende Weise verfahren:

Ich vermischte 48 gr geschmolzenen Ester mit 29,3 gr Anilin. Es trat Erwärmung ein und dabei stieg die Temperatur von 25 auf 39°. Vor dem Vermischen sah das Anilin schwach gelblich, der Ester farblos aus; die Mischung war von rothgelber Farbe. Dieselbe wurde im Oelbade mit eingesenktem Thermometer erwärmt. Je höher die Temperatur stieg, desto intensiver wurde die Farbe. Es entwichen H_2O, HCl, $C_2 H_5 OH$ und $C_2 H_5 Cl$. Die Temperatur wurde 2 Stunden lang auf 240° erhalten; nach dieser Zeit schien die Reaction beendet. Das Product hatte dasselbe Aussehen und eben denselben unangenehmen Geruch, wie das bei der ersten Darstellung erhaltene. Ich setzte 200 gr Eisessig zu und erwärmte. Es löste sich die beschriebene Substanz, worauf die erhaltene Solution in Wasser filtrirt wurde. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde abfiltrirt und zwischen Thonplatten zum Absaugen gelegt. Ein Theil davon, bei 100° getrocknet, gab folgende analytischen Resultate:

I. 0,2125 Sbst. gaben 0,1119 H_2O, 0,5765 CO_2.
II. 0,2031 „ „ 0,1102 „ 0,5533 „

Gefunden:

	I.	II.
C	73,99	74,30
H	5,85	6,03

Ich hatte also bei dieser zweiten Darstellung dasselbe Product, wie das erste Mal erhalten.

Das Filtrat von diesem Niederschlage war von dunkelbrauner Farbe und gab mit Natronlauge noch in stark saurer Lösung eine Fällung. Dieser zweite Niederschlag, ebenfalls der Analyse unterworfen, gab folgende Zahlen:

I. 0,2278 Sbst. gaben 0,1351 H_2O, 0,6385 CO_2.
II. 0,2078 „ „ 0,1218 „ 0,5799 „
III. 0,2323 „ „ 20,6 ccm N bei 24,4° u. 748 mm Druck.

Gefunden:

	I.	II.
C	76,44	76,11
H	6,59	6,51
N	9,77	

Zu einer Formel führen diese Zahlen nicht; es lag also zur Analyse kein einheitlicher Körper vor. Sie zeigen aber, dass auch diese Substanz auf je 9 Kohlenstoffatome 1 Stickstoffatom enthält.

Der erste der beiden Niederschläge, dessen Analyse zur Formel $C_9 H_7 NO$ führte, wurde noch feucht zum zweiten Male in siedendem Eisessig gelöst. Als ich ihn nun wieder in Wasser filtrirte, blieb die Flüssigkeit ganz klar; es zeigte sich keine Spur eines Niederschlages. Erst auf Zusatz von Natronlauge schied sich ein brauner, flockiger Körper in reichlicher Menge ab. Er wurde im Vacuum getrocknet und analysirt:

I. 0,2064 Sbst. gaben 0,1200 H_2O, 0,5693 CO_2.
II. 0,2079 „ „ 0,1200 „ 0,5723 „
III. 0,2422 „ „ 20,1 ccm N bei 23,5° u. 751 mm Druck.

	Gefunden:	
	I.	II.
C	75,22	75,08
H	6,46	6,41
N	9,22	

Auch diese Zahlen ergeben keine Formel. Ich versuchte nun ein einheitliches Product zu erhalten, indem ich dies letzte Material bei 100° trocknete, dann in concentrirter Schwefelsäure löste und nach eintägigem Stehen in Wasser filtrirte. Der Niederschlag fiel hellbraun gefärbt aus; er wurde abfiltrirt, im Vacuum getrocknet und analysirt:

I. 0,2145 Sbst. gaben 0,1078 H_2O, 0,5217 CO_2.
II. 0,2136 „ „ 0,1057 „ 0,5184 „

	Gefunden:		Berechnet für:
	I.	II.	$C_9 H_9 N O_2$
C	66,33	66,19	66,26
H	5,58	5,50	5,52

Obgleich ich, da mir das Material ausgegangen, den Stickstoffgehalt nicht bestimmen konnte, so ist es doch höchst wahrscheinlich, dass in der That die Verbindung $C_9 H_9 NO_2$ analysirt wurde. Es bedarf dieses Resultat jedoch der Bestätigung.

$C_9 H_9 NO_2$ entsteht durch Anlagerung eines Moleculs Wasser an $C_9 H_7 NO$.

Um möglicher Weise einen Einblick in den Verlauf der Condensation zwischen gleichen Moleculen der Ingredientien bekommen zu können, wurden moleculare Mengen 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, ohne dass nach Verlauf dieser Zeit eine Veränderung zu bemerken gewesen wäre. Nach dreistündigem Erhitzen im Oelbade auf 120° war die Masse etwas dickflüssiger geworden. Ich erhielt nun während weiterer 3 Stunden die Temperatur auf 150°. Eine jetzt entnommene Probe erstarrte an der Luft sofort zu einem spröden, rothbraunen Glase. Beim Schütteln der heissen Schmelze entwichen unter Aufschäumen Dämpfe, die, entzündet, mit nicht leuchtender Flamme brannten: Alkohol. Das erhaltene Product wurde mit siedender stark verdünnter Natronlauge behandelt. Beinahe Alles ging in Lösung. Die braunrothe, schwach grünlich fluorescirende Flüssigkeit lieferte beim Ansäuern mit Salzsäure einen braunen Niederschlag: α. Dessen gelb gefärbtes Filtrat gab auf Zusatz von Natronlauge abermals eine Fällung: β, doch durfte Natronlauge nicht bis zur alkalischen Reaction zugesetzt werden, da man sonst wieder eine klare Lösung erhielt. Das Filtrat von β wurde auf dem Wasserbade eingedampft; ein organischer Körper von schwarzbrauner Farbe schied sich in geschmolzenem Zustande dabei aus. Derselbe wurde nochmals in wenig Natronlauge gelöst und mit Essigsäure gefällt: γ.

Alle drei Niederschläge α, β und γ wurden ausgewaschen, zwischen Thonplatten einigermaassen getrocknet und dann, um die letzten Verunreinigungen zu entfernen, in siedendes Wasser geworfen. Sie schmolzen zusammen; dann wurden sie gepulvert und vacuumtrocken der Analyse unterworfen. Folgende Resultate erhielt ich dabei:

α.

I. 0,1981 Sbst. gaben 0,1094 H_2O, 0,4864 CO_2.
II. 0,2353 „ „ 0,1330 „ 0,5767 „
III. 0,2366 „ „ 15,9 ccm N bei 21° u. 756 mm Druck.
IV. 0,2180 „ „ 14,6 ccm N „ 20° „ 749 mm „

β.

I. 0,2515 Sbst. gaben 0,1420 H_2O, 0,6317 CO_2.
II. 0,2336 „ „ 0,1335 „ 0,5853 „
III. 0,2140 „ „ 16,0 ccm N bei 20° u. 751 mm Druck.
IV. 0,2188 „ „ 16,8 ccm N „ 20° „ 754 mm „

γ.

I. 0,2134 Sbst. gaben 0,1226 H_2O, 0,5303 CO_2.
II. 0,1967 „ „ 15,4mm N bei 20° u. 748mm Druck.

		Gefunden: I.	II.
α.	C	66,96	66,84
	H	6,14	6,28
	N	7,61	7,56
β.	C	68,50	68,34
	H	6,27	6,35
	N	8,45	8,71
γ.	C	67,77	
	H	6,38	
	N	8,81	

Von γ konnte eine Controllanalyse nicht gemacht werden, da nur 0,5 gr Substanz erhalten worden waren.

Die Atomquotienten für α und β sind folgende:

α.	C	10,30	β.	9,30
	H	11,47		10,30
	N	1,00		1,00
	O	2,23		1,70.

Aus diesen Zahlen geht zur Genüge hervor, dass die analysirten Substanzen keine einheitlichen chemischen Individuen waren.

Eine Formel $C_{11}H_{13}NO_2$ (entstanden aus 1 Mol. Ester und 1 Mol. Anilin unter Austritt je eines Molecules Wasser und Salzsäure) würde verlangen:

C 69,11
H 6,81
N 7,33

und für $C_9H_9NO_2$ (1 Ester und 1 Anilin minus 1 Alkohol und 1 Salzsäure) berechnet sich:

C 66,26
H 5,52
N 8,59.

Die für α gefundenen Zahlen stimmen besser zu einer (allerdings unwahrscheinlichen) Formel $C_{22}H_{22}N_2O_5$.

Diese erfordert:

C 67,00
H 5,58
N 7,11.

Sie liesse sich, wie folgt, ableiten:

$$2\,C_6H_7N + 2\,C_5H_9ClO_3 = C_{22}H_{22}N_2O_5 + HCl + H_2O + 3H_2.$$

Wozu allerdings die hier frei werdenden 3 Mol. Wasserstoff verwendet würden, liesse sich vorläufig nicht angeben.

Es scheint darnach der Verlauf der Reaction nicht zu fassbaren Zwischenproducten zu führen, sondern man wird nur durch Zu-Ende-Führen des Processes als alleiniges Endproduct den Körper C_9H_7NO erhalten. Die von mir isolirten und analysirten Körper scheinen lediglich halbfertige Umsetzungsprodukte zu sein, die zwischen dem Ingredientiengemisch $C_{22}H_{32}N_2O_6Cl_2$ und dem bei genügend hoher Temperatur schliesslich als beständigstem Product entstehenden Körper C_9H_7NO mitten inne liegen:

$C_{22}H_{26}N_2O_4$
$C_{18}H_{18}N_2O_4$ und
schliesslich $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Es ist bei dem jetzigen Stande der Arbeit noch nicht an der Zeit, über die Constitution der erhaltenen Körper Formeln aufstellen zu wollen. Ich beabsichtige die Arbeit fortzuführen und bitte, mir dieses Arbeitsgebiet reservirt lassen zu wollen.

An anderer Stelle werde ich dann später weitere Ergebnisse ausführlicher berichten.